



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 100 00 838 A 1

51 Int. Cl.⁷:
C 03 C 3/091
C 03 C 3/078

21 Aktenzeichen: 100 00 838.0
22 Anmeldetag: 12. 1. 2000
43 Offenlegungstag: 26. 7. 2001

DE 100 00 838 A 1

71 Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

72 Erfinder:
Peuchert, Ulrich, Dr., 55129 Mainz, DE; Brix, Peter,
Dr., 55116 Mainz, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE 197 39 912 C1
DE 196 17 344 C1
DE 196 03 698 C1
DE 196 01 922 A1
DE 42 13 579 A1
DE 37 30 410 A1
US 53 74 595
US 51 16 789
US 51 16 787
US 48 24 808
EP 07 14 862 B1
EP 05 10 544 B1
EP 05 10 543 B1
EP 3 41 313 B1
EP 06 72 629 A2
EP 06 07 865 A1

WO 98 27 019 A1
WO 98 11 920 A1
WO 98 11 919 A1
JP 10-3 24 526 A
JP 10-2 31 139 A
JP 10-1 39 467 A
JP 10-1 30 034 A
JP 09-2 63 421 A
JP 09-1 69 538 A
JP 09-1 56 953 A
JP 09-1 00 135 A
JP 08-2 95 530 A
JP 04-1 60 030 A
JP 1 0-11 45 538 A
JP 11-43 350 A
JP 10-72 237 A
JP 10-59 741 A
JP 10-45 422 A
JP 10-25 132 A
JP 09-48 632 A
JP 09-12 333 A
JP 11-49 520

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Alkalifreies Aluminoborosilicatglas und dessen Verwendungen

57 Die Erfindung betrifft ein alkalifreies Aluminoborosili-
catglas, das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf
Oxidbasis) aufweist: SiO₂ > 58-65, B₂O₃ > 6-10,5, Al₂O₃ >
14-25, MgO 0-3, CaO 0-9, SrO 0,1-1,5, BaO > 5-8,5, mit
SrO + BaO ≤ 8,6 und mit MgO + CaO + SrO + BaO 8-18,
ZnO 0-2, und das hervorragend geeignet ist für die Ver-
wendung als Substratglas sowohl in der Displaytechnik
als auch in der Dünnschichtphotovoltaik.

DE 100 00 838 A 1

Gegenstand der Erfindung ist ein alkalifreies Aluminoborosilicatglas. Gegenstand der Erfindung sind auch Verwendungen dieses Glases.

- 5 An Gläser für Anwendungen als Substrate in der Flüssigkristall-Flachdisplaytechnologie, z. B. in TN (Twisted Nematic)/STN (Super Twisted Nematic) – Displays, Active Matrix Liquid Crystal Displays (AMLCD's), Thin Film Transistors (TFT's) oder Plasma Addressed Liquid Crystals (PALC's) werden hohe Anforderungen gestellt. Neben einer hohen Temperaturwechselbeständigkeit sowie einer guten Resistenz bezüglich der im Herstellungsverfahren der Flachbildschirme eingesetzten aggressiven Chemikalien sollten die Gläser eine über einen weiten Spektralbereich (VIS, UV) hohe Transparenz sowie zur Gewichtseinsparung eine geringe Dichte aufweisen. Der Einsatz als Trägermaterial für integrierte Halbleiterschaltkreise z. B. in TFT-Displays ("chip on glass") erfordert darüber hinaus die thermische Anpassung an das Dünnschichtmaterial Silicium. Dieses wird üblicherweise als amorphes Silicium (a-Si) bei niedrigen Temperaturen bis 300°C auf dem Glassubstrat abgeschieden. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei Temperaturen von ca. 600°C rekristallisiert das amorphe Silicium partiell. Die resultierende teilweise kristalline poly-Si-Schicht ist aufgrund der a-Si-Anteile charakterisiert durch einen Wert der thermischen Ausdehnung von $\alpha_{20/300} \approx 3,7 \times 10^{-6}/K$. Je nach dem Verhältnis von a-Si zu poly-Si kann der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{200/300}$ zwischen $2,9 \cdot 10^{-6}/K$ und $4,2 \cdot 10^{-6}/K$ variieren. Werden durch Hochtemperaturbehandlungen oberhalb 700°C bzw. direkte Abscheidung über CVD-Prozesse weitestgehend kristalline Si-Schichten generiert, so gewünscht auch in der Dünnschichtphotovoltaik, ist ein Substrat mit deutlich reduzierter thermischer Dehnung bis $3,2 \times 10^{-6}/K$ oder weniger erforderlich. Für Anwendungen in der Display- und Photovoltaiktechnologie ist ferner die Abwesenheit von Alkaliionen Bedingung. Herstellungsbedingte Anteile von Natriumoxid unterhalb 1000 ppm sind in Hinblick auf die i. a. "vergiftende" Wirkung durch Eindiffusion von Na^+ in die Halbleiterschicht noch tolerierbar.

- Geegnete Gläser sollten großtechnisch in ausreichender Qualität (keine Blasen, Knoten, Einschlüsse), z. B. auf einer Floatanlage oder in Ziehverfahren wirtschaftlich produzierbar sein. Besonders die Herstellung dünner (< 1 mm) streifenfreier Substrate von geringer Oberflächenwelligkeit über Ziehverfahren erfordert eine hohe Entglasungsstabilität der Gläser. Um einem auf die Halbleiter-Microstruktur nachteilig wirkenden Schrumpf ("compaction") des Substrates während der Herstellung, insbesondere im Falle von TFT-Displays, entgegen zu wirken, benötigt das Glas eine geeignete temperaturabhängige Viskositätskennlinie: Hinsichtlich der thermischen Prozeß- und Formstabilität sollte es bei einerseits nicht zu hohen Schmelz- und Verarbeitungs (V_A) -temperaturen, d. h. bei einem $V_A \leq 1350^\circ C$, eine ausreichend hohe Transformationstemperatur, d. h. $T_g > 700^\circ C$ aufweisen.

- Die Anforderungen an Glassubstrate für die LCD-Displaytechnologie bzw. Dünnschicht-Photovoltaik-Technologie sind auch in "Glass Substrates for AMLCD applications: properties and implications" von J. C. Lapp, SPIE Proceedings, Vol. 3014, Invited paper (1997) bzw. in "Photovoltaik-Strom aus der Sonne" von J. Schmid, Verlag C. F. Müller, Heidelberg 1994 beschrieben.

- 35 Das genannte Anforderungsprofil wird am ehesten durch Erdalkalialuminoborosilicatgläser erfüllt. Die bekannten und in den folgenden Schriften beschriebenen Gläser für Display- oder Solarzellensubstrate weisen jedoch noch Nachteile auf und erfüllen nicht den gesamten Anforderungskatalog.

- Einige Schriften beschreiben Gläser, die verhältnismäßig geringe BaO-Anteile oder gar kein BaO enthalten, so EP 714 862 B1, WO 98/27019, JP 10-72237 A, EP 510 544 B1, WO 98/11919 und WO 98/11920. Solche Gläser, insbesondere solche mit niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, das heißt mit geringem RO-Gehalt und hohem Netzwerkbildneranteil sind sehr kristallisationsanfällig. Auch weisen die meisten der Gläser, insbesondere in EP 714862 B1 und JP 10-72237 A, sehr hohe Temperaturen bei der Viskosität 10^2 dPas auf.

- Aber auch die Herstellung von Displaygläsern mit hohen Anteilen der schweren Erdalkalioxide BaO und/oder SrO ist aufgrund schlechter Schmelzbarkeit der Gläser mit großen Schwierigkeiten verbunden. Auch weisen solche Gläser, wie sie z. B. in DE 37 30 410 A1, US 5,116,789, US 5,116,787, EP 341 313 B 1, JP 9-169538 A, JP 4-160030 A, EP 510 543 B1, JP 9-100135 A beschrieben sind, eine unerwünscht hohe Dichte auf.

- 45 Gläser mit relativ hohen Gehalten leichter Erdalkalioxide, insbesondere MgO, beschrieben z. B. in JP 9-156953 A, JP 8-295530 A, JP 9-48632 A, DE 197 39 912 C1, zeigen eine gute Schmelzbarkeit und besitzen eine geringe Dichte. Jedoch erfüllen sie hinsichtlich der chemischen Beständigkeit, insbesondere gegenüber gepufferter Fluorwasserstoffsäure, der Kristallisationsbeständigkeit sowie der Temperaturbeständigkeit nicht alle Anforderungen, die an Display- und Solarzellensubstrate gestellt werden.

- Gläser mit geringen Borsäuregehalten weisen zu hohe Schmelztemperaturen bzw. aufgrund dessen bei verfahrensbedingt vorgegebenen Schmelz- und Verarbeitungstemperaturen zu hohe Viskositäten auf. Dies betrifft die Gläser aus JP 1045422 A und JP 9-263421 A.

- 55 In Kombination mit niedrigen BaO-Gehalten weisen solche Gläser außerdem eine hohe Entglasungsneigung auf.

- Dagegen zeigen Gläser mit hohen Anteilen an Borsäure, wie sie beispielsweise in US 4,824,808 beschrieben sind, keine ausreichende Temperaturbeständigkeit und chemische Beständigkeit, insbesondere gegenüber salzsauren Lösungen.

- Auch die Gläser, die relativ wenig SiO_2 enthalten, zeigen insbesondere wenn sie größere Mengen an B_2O_3 und/oder MgO enthalten und erdalkaliarm sind, keine ausreichend hohe chemische Beständigkeit. Dies betrifft die Gläser aus EP 672 629 A2. Die SiO_2 -reicheren Varianten der letztgenannten Schrift weisen nur geringe Al_2O_3 -Anteile auf, was nachteilig für das Kristallisationsverhalten ist.

- Aus DE 196 17 344 C1 und DE 196 03 698 C1 der Anmelderin sind alkalifreie zinnoxidhaltige BaO-arme Gläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von ca. $3,7 \cdot 10^{-6}/K$ und sehr guten chemischen Beständigkeiten bekannt. Sie sind geeignet für den Einsatz in der Displaytechnik. Da sie jedoch zwingend ZnO enthalten, sind sie insbesondere für eine Verarbeitung auf einer Floatanlage nicht optimal geeignet. Insbesondere bei höheren Gehalten ZnO (> 1,5 Gew.-%) besteht nämlich die Gefahr der Bildung von ZnO-Belägen auf der Glasoberfläche durch Verdampfung und anschließende Kondensation im Heißformgebungsbereich.

Die in JP 9-12333 A beschriebenen Gläser für Festplatten sind vergleichsweise Al_2O_3 - bzw. B_2O_3 -arm, wobei letztgenannte Komponente nur eine fakultative ist. Die Gläser sind hoch erdalkalioxidhaltig und besitzen eine hohe thermische Dehnung, die sie für den Einsatz in der LCD- bzw. PV-Technologie ungeeignet macht.

DE 196 01 022 A1 beschreibt SnO -haltige Gläser aus einem sehr variablen Zusammensetzungsbereich. Die ausweislich der Beispiele SrO -reichen Gläser neigen aufgrund ihres zwingenden ZrO_2 -Anteils zu Glasfehlern.

DE 42 13 579 A1 beschreibt Gläser für TFT-Anwendungen mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten $< 5,5 \times 10^{-6}/\text{K}$, ausweislich der Beispiele $\geq 4,0 \times 10^{-6}/\text{K}$. Diese Gläser mit relativ hohen Anteilen an B_2O_3 bei vergleichsweise niedrigen SiO_2 -Gehalten sind nicht sehr chemisch resistent, insbesondere nicht gegenüber verdünnter Salzsäure.

US 5,374,595 beschreibt Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen $3,2 \times 10^{-6}/\text{K}$ und $4,6 \times 10^{-6}/\text{K}$. Die, wie die Beispiele verdeutlichen, hoch BaO -haltigen Gläser sind relativ schwer, nicht gut schmelzbar, und ihre thermische Dehnung ist nicht ideal an weitgehend kristallines Si angepaßt.

In den ungeprüften japanischen Veröffentlichungen JP 10-25132 A, JP 10-114538 A, JP 10-130034 A, JP 10-59741 A, JP 10-324526 A, JP 11-43350 A, JP 11-49520 A, JP 10-231139 A und JP 10-139467 A werden sehr große und mit vielen fakultativen Komponenten variierbare Zusammensetzungsbereiche für Displaygläser genannt, denen jeweils ein oder mehrere bestimmte Läuterungsmittel zugesetzt werden. Diese Schriften geben jedoch keinerlei Hinweise, wie gezielt Gläser mit den kompletten beschriebenen Anforderungsprofil erhalten werden können.

Es ist Aufgabe der Erfindung, Gläser bereitzustellen, die das genannte komplexe Anforderungsprofil hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften, das an Glassubstrate für Flüssigkristall-Displays, insbesondere für TFT-Displays, und für Dünnschichtsolarzellen, insbesondere auf Basis von $\mu\text{-Si}$ gestellt wird, erfüllen, Gläser, die eine hohe Temperaturbeständigkeit, einen prozeßgünstigen Verarbeitungsbereich und eine ausreichende Entglasungsstabilität aufweisen.

Die Aufgabe wird durch Aluminoborosilicatgläser aus dem Zusammensetzungsbereich gemäß den beiden unabhängigen Ansprüchen gelöst.

Das Glas enthält zwischen > 58 und 65 Gew.-% SiO_2 . Bei geringeren Gehalten verschlechtert sich die chemische Beständigkeit, bei höheren Anteilen nimmt die thermische Ausdehnung zu geringe Werte an und nimmt die Kristallisationsneigung des Glases zu. Bevorzugt ist ein Höchstgehalt von $64,5$ Gew.-%.

Das Glas enthält verhältnismäßig hohe Anteile an Al_2O_3 , nämlich > 14 – 25 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 18 Gew.-%, besonders bevorzugt > 18 Gew.-%. Diese relativ hohen Al_2O_3 -Gehalte sind günstig für die Kristallisationsstabilität des Glases und wirken sich positiv auf seine Temperaturstabilität aus, ohne die Verarbeitungstemperatur zu sehr anzuheben. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von wenigstens $20,5$ Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von wenigstens $21,5$ Gew.-% Al_2O_3 . Bevorzugt ist ein Gehalt von höchstens 24 Gew.-% Al_2O_3 .

Der B_2O_3 -Gehalt beträgt > 6 – $10,5$ Gew.-%. Der B_2O_3 -Gehalt ist auf den genannten Höchstgehalt beschränkt, um eine hohe Transformationstemperatur T_g zu erzielen. Höhere Gehalte würden auch die chemische Beständigkeit gegenüber salzsauren Lösungen verschlechtern. Der genannte Mindestgehalt an B_2O_3 dient der Gewährleistung der guten Schmelzbarkeit und der guten Kristallisationsstabilität des Glases. Bevorzugt ist ein Mindestgehalt von > 8 Gew.-% B_2O_3 .

Vorzugsweise sind die netzwerkbildenden Komponenten Al_2O_3 und B_2O_3 mit voneinander abhängigen Mindestanteilen vorhanden, wodurch ein ausreichender Gehalt an den netzwerkbildnern SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 garantiert wird: So beträgt der Al_2O_3 -Mindestgehalt vorzugsweise > 18 Gew.-% bei einem B_2O_3 von > 6 – $10,5$ Gew.-% und beträgt der B_2O_3 -Mindestgehalt vorzugsweise > 8 Gew.-% bei einem Al_2O_3 -Gehalt von > 14 – 25 Gew.-%. Vorzugsweise, insbesondere zur Erreichung niedriger Ausdehnungskoeffizienten bis zu $3,6 \times 10^{-6}/\text{K}$ beträgt die Summe von SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 wenigstens 85 Gew.-%.

Ein wesentlicher Glasbestandteil sind die netzwerkandelnden Erdalkalioxide. Bei einer Summe an Erdalkalioxiden zwischen 8 und 18 Gew.-% wird ein thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \times 10^{-6}/\text{K}$ und $3,8 \times 10^{-6}/\text{K}$ erreicht. BaO und SrO sind stets vorhanden, während MgO und CaO fakultative Bestandteile sind. Vorzugsweise sind wenigstens drei Erdalkalioxide vorhanden, besonders bevorzugt ist das Vorhandensein aller vier Erdalkalioxide. Bevorzugt ist eine Höchstsumme an Erdalkalioxiden von 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von $12,5$ Gew.-%. Diese bevorzugte Obergrenzen sind insbesondere vorteilhaft, um Gläser mit niedrigen ($\alpha_{20/300} \leq 3,6 \times 10^{-6}/\text{K}$), bzw. sehr niedrigen ($< 3,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) Ausdehnungskoeffizienten zu erhalten.

Der BaO -Gehalt beträgt zwischen > 5 und $8,5$ Gew.-%. Es hat sich gezeigt, daß diese relativ hohen BaO -Anteile besonders bei den niedrigdehnenden Glasvarianten mit recht hohen Anteilen an netzwerkbildenden Komponenten und daraus folgend einer prinzipiell eher hohen Kristallisationsneigung eine für die verschiedenen Herstellungsverfahren für Flachgläser wie Floatverfahren und die verschiedenen Ziehverfahren ausreichende Kristallisationsstabilität gewährleisten. Bevorzugt ist ein Gehalt an BaO von maximal 8 Gew.-%, besonders bevorzugt von maximal $7,5$ Gew.-%, was sich positiv auf die gewünschte geringe Dichte der Gläser auswirkt.

Das Glas enthält vergleichsweise geringe Anteile an SrO , nämlich zum einen $0,1$ – $1,5$ Gew.-%. So werden die Schmelz- und Heißformgebungstemperaturen und die Dichte des Glases niedrig gehalten. Vorzugsweise, insbesondere bei hohen Gehalten an BaO , d. h. bei Gehalten von 6 Gew.-% und mehr BaO , ist der SrO -Gehalt auf maximal 1 Gew.-% beschränkt.

Zum anderen kann bei hoch Al_2O_3 -haltigen (insbesondere $\geq 20,5$ Gew.-%) und relativ CaO -reichen (insbesondere $\geq 2,5$ Gew.-%) Gläsern der SrO -Maximalgehalt bis zu $3,5$ Gew.-% betragen. Der höhere SrO -Gehalt wirkt der bei CaO -reicheren Gläsern mit höheren Al_2O_3 -Gehalten beobachteten leicht angestiegenen Kristallisationssteigerung positiv entgegen.

Die Summe der beiden schweren Erdalkalioxide SrO und BaO ist auf maximal $8,6$ Gew.-%, bevorzugt auf $< 8,5$ Gew.-%, insbesondere auf ≤ 8 Gew.-% beschränkt.

Das Glas kann weiter bis zu 9 , bevorzugt bis zu < 8 Gew.-% CaO enthalten. Bei höheren Gehalten nimmt die thermische Dehnung zu hohe Werte an und nimmt die Kristallisationsneigung des Glases zu. Es ist bevorzugt, daß das Glas CaO enthält, und zwar vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens $2,5$ Gew.-%. Dies wirkt sich positiv auf die gewünschte niedrige Dichte der Gläser aus.

Das Glas kann auch bis < 3 Gew.-% MgO enthalten. Davon eher hohe Anteile sind vorteilhaft für eine niedrige Dichte und eine niedrige Verarbeitungstemperatur, während eher geringe Anteile förderlich für die chemische Beständigkeit des Glases, insbesondere gegenüber gepufferter Fluorwasserstoffsäure, sowie seine Entglasungsstabilität sind.

Weiter kann die Komponente ZnO mit bis zu < 2 Gew.-% im Glas vorhanden sein. ZnO hat einen der Borsäure ähnelnden Einfluß auf die Viskositätskennlinie, wirkt netzwerklockernd und hat einen geringeren Einfluß auf die thermische Dehnung als die Erdalkalioxide. Vorzugsweise, insbesondere bei einer Verarbeitung des Glases im Floatverfahren, ist der ZnO-Anteil auf höchstens 1,5 Gew.-% beschränkt. Höhere Anteile würden die Gefahr störender ZnO-Beläge auf der Glasoberfläche erhöhen, die sich durch Verdampfung und anschließende Kondensation im Heißformgebungsbereich bilden können. Das Vorhandensein von wenigstens 0,1 Gew.-% ist bevorzugt, da schon geringe Zugaben von ZnO die Entglasungsstabilität erhöhen.

Neben dem SrO-armen Glas des Hauptanspruches wird ein Glas mit dem gewünschten Anforderungsprofil und mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \cdot 10^{-6}/K$ und $3,6 \cdot 10^{-6}/K$ auch durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis (?)) beschrieben: $SiO_2 > 58-64,5$; $B_2O_3 > 6-10,5$; $Al_2O_3 20,5-24$; $MgO 0-3$; $CaO 2,5-8$; $SrO 0,1-3,5$; $BaO > 5-7,5$; mit $SrO + BaO \leq 8,6$, mit $MgO + CaO + SrO + BaO 8-18$; $ZnO 0-2$.

Das Glas ist alkalifrei. Unter alkalifrei wird hierbei verstanden, daß es im wesentlichen frei ist von Alkalioxiden, wobei es Verunreinigungen von weniger als 1000 ppm enthalten kann.

Das Glas kann bis zu 2 Gew.-% ZrO + TiO₂ enthalten, wobei sowohl der TiO₂-Gehalt als auch der ZrO₂-Gehalt einzeln bis zu 2 Gew.-% betragen kann. ZrO₂ erhöht vorteilhaft die Temperaturstabilität des Glases. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit erhöht es jedoch die Gefahr von ZrO₂-haltigen Schmelzrelikten (sog. "Zirkonester") im Glas. Daher wird vorzugsweise auf die Zugabe von ZrO₂ verzichtet. Geringe Gehalte an ZrO₂, die von der Korrosion zirkonhaltigen Wannenmaterials herrühren, sind unproblematisch. TiO₂ setzt vorteilhaft die Solarisationsneigung, d. h. die Abnahme der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich aufgrund von UV-VIS-Strahlung, herab. Bei Gehalten von mehr als 2 Gew.-% können durch Komplexbildung mit Fe³⁺-Ionen, die im Glas in geringen Gehalten infolge von Verunreinigungen der eingesetzten Rohstoffe vorhanden sind, Farbstiche auftreten.

Das Glas kann herkömmliche Läutermittel in herkömmlichen Mengen enthalten: So kann es bis zu 1,5 Gew.-% As₂O₃, Sb₂O₃, SnO₂, CeO₂, Cl⁻ (z. B. als BaCl₂), F⁻ (z. B. als CaF₂) und/oder SO₄²⁻ (z. B. als BaSO₄) enthalten. Die Summe der Läutermittel soll jedoch 1,5 Gew.-% nicht überschreiten. Wenn auf die Läutermittel As₂O₃ und Sb₂O₃ verzichtet wird, ist das Glas nicht nur mit verschiedenen Ziehverfahren, sondern auch mit dem Floatverfahren verarbeitbar.

Beispielsweise im Hinblick auf eine einfache Gemengezubereitung ist es von Vorteil, daß sowohl auf ZrO₂ als auch auf SnO₂ verzichtet werden kann und dennoch Gläser mit dem genannten Eigenschaftsprofil, insbesondere mit hoher thermischer und chemischer Beständigkeit und mit geringer Kristallisationsneigung, erhalten werden.

Ausführungsbeispiele

Aus herkömmlichen, von unvermeidlichen Verunreinigungen abgesehen im wesentlichen alkalifreien, Rohstoffen wurden bei 1620°C Gläser in Pt/Ir-Tiegeln erschmolzen. Die Schmelze wurde anderthalb Stunden bei dieser Temperatur geläutert, anschließend in induktiv beheizte Platintiegel umgegossen und zur Homogenisierung 30 Minuten bei 1550°C gerührt.

Die Tabelle zeigt sechzehn Beispiele erfindungsgemäßer Gläser mit ihren Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und ihren wichtigsten Eigenschaften. Das Läutermittel SnO₂ mit einem Anteil von 0,3 Gew.-% ist nicht aufgeführt. Folgende Eigenschaften sind angegeben:

- der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]
- die Dichte ρ [g/cm^3]
- die dilatometrische Transformationstemperatur T_g [°C] nach DIN 52324
- die Temperatur bei der Viskosität 10^4 dPas (bezeichnet als T4 [°C])
- die Temperatur bei der Viskosität 10^2 dPas (bezeichnet als T2 [°C], berechnet aus der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung
- der Brechwert n_d
- eine Säurebeständigkeit "HCl" als Gewichtsverlust (Abtragswert) von allseitig polierten Glasplättchen der Abmessungen 50 mm × 50 mm × 2 mm nach Behandlung mit 5%iger Salzsäure für 24 Stunden bei 95°C [mg/cm^2].
- eine Beständigkeit "BHF" gegenüber gepufferter Fluorwasserstoffsäure als Gewichtsverlust (Abtragswert) von allseitig polierten Glasplättchen der Abmessungen 50 mm × 50 mm × 2 mm nach Behandlung mit 10% NH₄F · HF für 20 min bei 23°C [mg/cm^2]

Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und wesentliche Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	59,6	59,7	59,6	58,5	61,5	60,0
B ₂ O ₃	7,5	7,4	7,5	8,4	8,0	6,8
Al ₂ O ₃	20,5	20,5	20,5	21,2	18,5	21,5
MgO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,0
CaO	2,5	2,5	4,0	3,5	3,6	5,0
SrO	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
BaO	6,0	7,0	5,5	5,5	5,5	5,2
ZnO	-	-	-	-	-	-
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	3,05	3,08	3,20	3,13	3,14	3,18
ρ [g/cm ³]	2,51	2,51	2,50	2,49	2,48	2,50
T _g [°C]	744	743	741	740	731	753
T ₄ [°C]	1323	1318	1308	1301	1311	1323
T ₂ [°C]	1690	1678	1667	1657	1678	1685
n _d	1,518	1,518	1,520	1,520	1,516	1,521
HCl [mg/cm ²]	n. b.	0,68	0,69	n. b.	0,65	n. b.
BHF [mg/cm ²]	0,59	0,57	0,56	0,57	0,52	0,53

n. b. = nicht bestimmt

		7	8	9	10	11	12
5	SiO ₂	58,2	58,1	60,5	61,5	62,0	61,0
	B ₂ O ₃	7,6	7,6	9,5	9,6	9,5	6,2
	Al ₂ O ₃	21,4	21,5	18,2	17,1	16,5	18,5
10	MgO	2,8	2,8	1,9	1,9	2,7	1,0
	CaO	2,5	2,5	2,6	2,6	1,3	6,0
	SrO	2,0	1,0	1,0	0,5	0,7	1,0
15	BaO	5,2	5,2	6,0	6,5	7,0	5,5
	ZnO	-	1,0	-	-	-	0,5
	$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	3,18	3,09	3,04	3,04	3,02	3,46
20	ρ [g/cm ³]	2,51	2,52	2,46	2,44	2,48	2,53
	T _g [°C]	747	742	727	723	715	740
	T 4 [°C]	1303	1305	1320	1325	1309	1315
	T 2 [°C]	1655	1660	1671	1678	1681	n. b.
25	n _d	1,522	1,522	1,514	1,512	1,510	n. b.
	HCl [mg/cm ²]	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
30	BHF [mg/cm ²]	0,65	0,64	0,53	0,50	0,52	n. b.

n. b. = nicht bestimmt

	13	14	15	16
SiO ₂	59,9	58,9	59,9	59,7
B ₂ O ₃	8,5	8,5	6,5	8,0
Al ₂ O ₃	15,5	16,5	18,5	20,5
MgO	2,0	0,6	2,8	1,9
CaO	7,2	8,2	6,0	2,5
SrO	1,0	0,5	0,5	2,0
BaO	5,1	5,5	5,5	5,1
ZnO	0,5	1,0	-	-
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	3,74	3,75	3,57	3,03
ρ [g/cm ³]	2,52	2,53	2,53	2,495
T _g [°C]	706	708	737	740
T ₄ [°C]	1264	1266	1291	1324
T ₂ [°C]	1623	1624	1646	1708
n _d	1,524	1,526	1,526	1,517
HCl [mg/cm ²]	0,38	0,37	0,27	0,99
BHF [mg/cm ²]	0,53	0,51	0,58	0,59

n. b. = nicht bestimmt

Wie die Ausführungsbeispiele verdeutlichen, besitzen die erfindungsgemäßen Gläser folgende vorteilhafte Eigenschaften:

- eine thermische Dehnung $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \times 10^{-6}/K$ und $3,8 \times 10^{-6}/K$, in bevorzugten Ausführungen $\leq 3,6 \times 10^{-6}/K$, in besonders bevorzugten Ausführungen $< 3,2 \times 10^{-6}/K$, damit angepaßt an das Ausdehnungsverhalten von amorphen und auch zunehmend polykristallinem Silicium.
- mit $T_g > 700^\circ C$ eine hohe Transformationstemperatur, also eine hohe Temperturbeständigkeit. Dies ist wesentlich für einen möglichst geringen herstellungsbedingten Schrumpf ("compaction") und für die Verwendung der Gläser als Substrate für Beschichtungen mit amorphen Si-Schichten und deren anschließende Temperung.
- mit $\rho < 2,600 \text{ g/cm}^3$ eine geringe Dichte
- eine Temperatur bei der Viskosität 10^4 dPas (Verarbeitungstemperatur V_A) von maximal $1350^\circ C$, und eine Temperatur bei der Viskosität 10^2 dPas von maximal $1720^\circ C$, was hinsichtlich der Heißformgebung sowie Schmelzbarkeit eine geeignete Viskositätskennlinie bedeutet.
- mit $n_d \leq 1,526$ einen geringen Brechwert. Diese Eigenschaft ist physikalische Grundlage für eine hohe Transmission der Gläser.
- eine hohe chemische Beständigkeit, dokumentiert u. a. durch gute Beständigkeit gegenüber gepufferter Flußsäurelösung, was sie ausreichend inert gegen die bei der Herstellung von Flachbildschirmen verwendeten Chemikalien macht.

Die Gläser weisen eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit und eine gute Entglasungsstabilität auf. Die Gläser sind als Flachgläser mit den verschiedenen Ziehverfahren, z. B. Micro-sheet-Down-draw-, Up-draw- oder Overflowfusion-Verfahren und in bevorzugter Ausführung, wenn sie frei von As₂O₃ und Sb₂O₃ sind, auch mit dem Floatverfahren herstellbar.

Mit diesen Eigenschaften sind die Gläser hervorragend geeignet für die Verwendung als Substratglas in der Displaytechnik, insbesondere für TFT-Displays, und in der Dünnschicht-Photovoltaik, insbesondere auf Basis von amorphen und μc -Si.

1. Alkalifreies Aluminoborosilicatglas mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \times 10^{-6}/K$ und $3,8 \times 10^{-6}/K$, das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

5	SiO ₂	> 58-65
	B ₂ O ₃	> 6-10,5
	Al ₂ O ₃	> 14-25
	MgO	0-3
10	CaO	0-9
	SrO	0,1-1,5
	BaO	> 5-8,5
	mit SrO + BaO	≤ 8,6
	mit MgO + CaO + SrO + BaO	8-18
15	ZnO	0-2

2. Aluminoborosilicatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens 18 Gew.-%, bevorzugt mehr als 18 Gew.-% Al₂O₃ enthält.

3. Aluminoborosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

25	SiO ₂	> 58-64,5
	B ₂ O ₃	> 6-10,5
	Al ₂ O ₃	> 18-24
	MgO	0-3
	CaO	1-8
	SrO	0,1-1,5
	BaO	> 5-8
30	mit SrO + BaO	< 8,5
	mit MgO + CaO + SrO + BaO	8-18
	ZnO	0-2

4. Aluminiumborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens 20,5 Gew.-% Al₂O₃ enthält.

5. Alkalifreies Aluminoborosilicatglas mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $2,8 \cdot 10^{-6}/K$ und $3,6 \cdot 10^{-6}/K$, das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

40	SiO ₂	> 58-64,5
	B ₂ O ₃	> 6-10,5
	Al ₂ O ₃	20,5-24
	MgO	0-3
	CaO	2,5-8
45	SrO	0,1-3,5
	BaO	> 5-7,5
	mit SrO + BaO	≤ 8,6
	mit MgO + CaO + SrO + BaO	8-18
50	ZnO	0-2

6. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens 21,5 Gew.-% Al₂O₃ enthält.

7. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mehr als 8 Gew.-% B₂O₃ enthält.

8. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens 0,1 Gew.-% ZnO enthält.

9. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich enthält:

60	ZrO ₂	0-2
	TiO ₂	0-2
	mit ZrO ₂ + TiO ₂	0-2
	As ₂ O ₃	0-1,5
65	Sb ₂ O ₃	0-1,5
	SnO ₂	0-1,5
	CeO ₂	0-1,5

DE 100 00 838 A 1

Cl ⁻	0-1,5
F ⁻	0-1,5
SO ₄ ²⁻	0-1,5
mit As ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + CeO ₂ + Cl ⁻ + F ⁻ + SO ₄ ²⁻	≤ 1,5

5

10. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es bis auf unvermeidliche Verunreinigungen frei ist von Arsenoxid und Antimonoxid und daß auf einer Floatanlage herstellbar ist.

11. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, das einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ von $2,8 \cdot 10^{-6}/K$ – $3,6 \cdot 10^{-6}/K$, eine Transformationstemperatur $T_g > 700^\circ C$ und eine Dichte $\rho < 2,600 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

10

12. Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Substratglas in der Displaytechnik.

13. Verwendung des Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Substratglas in der Dünnschicht-Photovoltaik.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Patent Claims

1. Alkali-free aluminoborosilicate glass having a coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/300}$ of between $2.8 \times 10^{-6}/K$ and $3.8 \times 10^{-6}/K$, which has the following composition (in % by weight, based on oxide):

SiO ₂	> 58 - 65
B ₂ O ₃	> 6 - 10.5
Al ₂ O ₃	> 14 - 25
MgO	0 - < 3
CaO	0 - 9
SrO	0.1 - 1.5
BaO	> 5 - 8.5
with SrO + BaO	≤ 8.6
with MgO + CaO + SrO + BaO	8 - 18
ZnO	0 - < 2

2. Aluminoborosilicate glass according to Claim 1, characterized in that it comprises at least 18% by weight, preferably more than 18% by weight, of Al₂O₃.

3. Aluminoborosilicate glass according to Claim 1 or 2, characterized by the following composition (in % by weight, based on oxide):

SiO ₂	> 58 - 64.5
B ₂ O ₃	> 6 - 10.5
Al ₂ O ₃	> 18 - 24
MgO	0 - < 3
CaO	1 - < 8
SrO	0.1 - 1.5
BaO	> 5 - 8
with SrO + BaO	< 8.5
with MgO + CaO + SrO + BaO	8 - 18
ZnO	0 - < 2

4. Aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 3, characterized in that it comprises at least 20.5% by weight of Al_2O_3 .

5. Alkali-free aluminoborosilicate glass having a coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/300}$ of between $2.8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ and $3.6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, which has the following composition (in % by weight, based on oxide):

SiO_2	> 58 - 64.5
B_2O_3	> 6 - 10.5
Al_2O_3	20.5 - 24
MgO	0 - < 3
CaO	2.5 - < 8
SrO	0.1 - 3.5
BaO	> 5 - 7.5
with $\text{SrO} + \text{BaO}$	≤ 8.6
with $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	8 - 18
ZnO	0 - < 2

6. Aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 5, characterized in that it comprises at least 21.5% by weight of Al_2O_3 .

7. Aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 6, characterized in that it comprises more than 8% by weight of B_2O_3 .

8. Aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 7, characterized in that it comprises at least 0.1% by weight of ZnO .

9. Aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 8, characterized in that it additionally comprises:

ZrO ₂	0 - 2
TiO ₂	0 - 2
with ZrO ₂ + TiO ₂	0 - 2
As ₂ O ₃	0 - 1.5
Sb ₂ O ₃	0 - 1.5
SnO ₂	0 - 1.5
CeO ₂	0 - 1.5
Cl ⁻	0 - 1.5
F ⁻	0 - 1.5
SO ₄ ²⁻	0 - 1.5
with As ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + CeO ₂ + Cl ⁻ + F ⁻ + SO ₄ ²⁻	≤ 1.5

- 5 10. Aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 9, characterized in that it is free of arsenic oxide and antimony oxide, apart from unavoidable impurities, and that it can be produced in a float plant.
- 10 11. Aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 10, which has a coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/300}$ of $2.8 \cdot 10^{-6}/K$ - $3.6 \cdot 10^{-6}/K$, a glass transition temperature T_g of $> 700^\circ C$ and a density ρ of $< 2.600 \text{ g/cm}^3$.
- 15 12. Use of the aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 11 as substrate glass in display technology.
- 20 13. Use of the aluminoborosilicate glass according to at least one of Claims 1 to 11 as substrate glass in thin-film photovoltaics.

Alkali-free aluminoborosilicate glass, and uses thereof

The invention relates to an alkali-free aluminoboro-
silicate glass. The invention also relates to uses of
5 this glass.

High requirements are made of glasses for applications
as substrates in flat-panel liquid-crystal display
technology, for example in TN (twisted nematic)/STN
10 (supertwisted nematic) displays, active matrix liquid
crystal displays (AMLCDs), thin film transistors (TFTs)
or plasma addressed liquid crystals (PALCs). Besides
high thermal shock resistance and good resistance to
the aggressive chemicals employed in the process for
15 the production of flat-panel screens, the glasses
should have high transparency over a broad spectral
range (VIS, UV) and, in order to save weight, a low
density. Use as substrate material for integrated
semiconductor circuits, for example in TFT displays
20 ("chip on glass") in addition requires thermal matching
to the thin-film material silicon which is usually
deposited on the glass substrate in the form of
amorphous silicon (a-Si) at low temperatures of up to
300°C. The amorphous silicon is partially
25 recrystallized by subsequent heat treatment at
temperatures of about 600°C. Owing to the a-Si
fractions, the resulting, partially crystalline poly-Si
layer is characterized by a thermal expansion
coefficient of $\alpha_{20/300} \approx 3.7 \times 10^{-6}/K$. Depending on the a-
30 Si/poly-Si ratio, the thermal expansion coefficient
 $\alpha_{20/300}$ may vary between $2.9 \cdot 10^{-6}/K$ and $4.2 \cdot 10^{-6}/K$.
When substantially crystalline Si layers are generated
by high temperature treatments above 700°C or direct
deposition by CVD processes, which is likewise desired
35 in thin-film photovoltaics, a substrate is required
which has a significantly reduced thermal expansion of
 $3.2 \times 10^{-6}/K$ or less. In addition, applications in
display and photovoltaics technology require the

absence of alkali metal ions. Sodium oxide levels of less than 1000 ppm as a result of production can be tolerated in view of the generally "poisoning" action due to diffusion of Na^+ into the semiconductor layer.

5 It should be possible to produce suitable glasses economically on a large industrial scale in adequate quality (no bubbles, knots, inclusions), for example in a float plant or by drawing methods. In particular, the
10 production of thin ($< 1 \text{ mm}$) streak-free substrates with low surface undulation by drawing methods requires high devitrification stability of the glasses. In order to counter compaction of the substrate during production, in particular in the case of TFT displays, which has a
15 disadvantageous effect on the semiconductor microstructure, the glass needs to have a suitable temperature-dependent viscosity characteristic line: with respect to thermal process and shape stability, it should have a sufficiently high glass transition
20 temperature, i.e. $T_g > 700^\circ\text{C}$, while on the other hand not having excessively high melting and processing (V_A) temperature, i.e. a V_A of $\leq 1350^\circ\text{C}$.

The requirements of glass substrates for LCD display
25 technology or thin-film photovoltaics technology are also described in "Glass substrates for AMLCD applications: properties and implications" by J. C. Lapp, SPIE Proceedings, Vol. 3014, invited paper (1997), and in "Photovoltaik - Strom aus der Sonne" by
30 J. Schmid, Verlag C. F. Müller, Heidelberg 1994, respectively.

The abovementioned requirement profile is fulfilled best by alkaline earth metal aluminoborosilicate
35 glasses. However, the known display or solar cell substrate glasses described in the following publications still have disadvantages and do not meet the full list of requirements.

Some documents describe glasses containing relatively little or no BaO, e.g. EP 714 862 B1, WO 98/27019, JP 10-72237 A, EP 510 544 B1, WO 98/11919 and
5 WO 98/11920. Glasses of this type, in particular those having low coefficients of thermal expansion, i.e. low RO content and high network former content, are very susceptible to crystallization. Furthermore, most of the glasses, in particular in EP 714862 B1 and
10 JP 10-72237 A, have very high temperatures at a viscosity of 10^2 dPas.

However, the preparation of display glasses having high levels of the heavy alkaline earth metal oxides BaO and/or SrO is likewise associated with great
15 difficulties owing to the poor meltability of the glasses. In addition, glasses of this type, as described, for example, in DE 37 30 410 A1, US 5,116,789, US 5,116,787, EP 341 313 B1,
20 JP 9-169538 A, JP 4-160030 A, EP 510 543 B1 and JP 9-100135 A, have an undesirably high density.

Glasses having relatively high levels of light alkaline earth metal oxides, in particular MgO, as described,
25 for example, in JP 9-156953 A, JP 8-295530 A, JP 9-48632 A and DE 197 39 912 C1, exhibit good meltability and have a low density. However, they do not meet all requirements made of display and solar cell substrates with regard to chemical resistance, in
30 particular to buffered hydrofluoric acid, to crystallization stability and to heat resistance.

Glasses having low boric acid contents exhibit excessively high melting temperatures or, as a result
35 of this, excessively high viscosities at the melt and processing temperatures required for processes involving these glasses. This applies to the glasses of JP 10-45422 A and JP 9-263421 A.

Moreover, glasses of this type have a high devitrification tendency when combined with low BaO contents.

- 5 In contrast, glasses having high boric acid contents, as described, for example, in US 4,824,808, have insufficient heat resistance and chemical resistance, in particular to hydrochloric acid solutions.
- 10 Glasses having a relatively low SiO₂ content do not have sufficiently high chemical resistance either, in particular when they contain relatively large amounts of B₂O₃ and/or MgO and are low in alkaline earth metals. This applies to the glasses of EP 672 629 A2. The
- 15 relatively SiO₂-rich variants of the latter document have only low Al₂O₃ levels, which is disadvantageous for the cristallization behaviour.

DE 196 17 344 C1 and DE 196 03 698 C1 by the Applicant

20 disclose alkali-free, tin oxide-containing, low-BaO glasses having a coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/300}$ of about $3.7 \cdot 10^{-6}/K$ and very good chemical resistance. They are suitable for use in display technology. However, since they must contain ZnO, they are not

25 ideal, in particular for processing in a float plant. In particular at higher ZnO contents ($> 1.5\%$ by weight), there is a risk of formation of ZnO coatings on the glass surface by evaporation and subsequent condensation in the hot-shaping range.

30

The glasses described in JP 9-12333 A for hard disks, are comparatively low in Al₂O₃ or B₂O₃, the latter merely being optional. The glasses have high alkaline earth metal oxide contents and have high thermal expansion,

35 which makes them unsuitable for use in LCD or PV technology.

DE 196 01 022 A1 describes SnO-containing glasses which are selected from a very wide composition range. The glasses, which, according to the examples, are rich in SnO, tend to exhibit glass defects because of the ZrO₂ level which has to be present.

DE 42 13 579 A1 describes glasses for TFT applications having a coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/300}$ of $< 5.5 \cdot 10^{-6}/K$, according to the examples of $\geq 4,0 \cdot 10^{-6}/K$. These glasses which have relatively high B₂O₃ levels and relatively low SiO₂ contents do not have a high chemical resistance, in particular to diluted hydrochloric acid.

US 5,374,595 describes glasses having coefficients of thermal expansion of between $3.2 \cdot 10^{-6}/K$ and $4.6 \cdot 10^{-6}/K$. The glasses which, as the examples illustrate, have high BaO content, are relatively heavy and exhibit poor meltability and a thermal expansion which is not ideally matched to substantially crystalline Si.

In the unexamined Japanese publications JP 10-25132 A, JP 10-114538 A, JP 10-130034 A, JP 10-59741 A, JP 10-324526 A, JP 11-43350 A, JP 11-49520 A, JP 10-231139 A and JP 10-139467 A, mention is made of very wide composition ranges for display glasses, which can be varied by means of many optional components and which are admixed with one or more specific refining agents in each case. However, these documents do not indicate how glasses having the complete requirement profile described above can be obtained in a specific manner.

It is an object of the present invention to provide glasses which meet said complex requirement profile with respect to physical and chemical properties which is imposed on glass substrates for liquid-crystal

displays, in particular for TFT displays, and for thin-film solar cells, in particular on the basis of $\mu\text{c-Si}$, glasses which have high heat resistance, a favourable processing range and sufficient devitrification stability.

The object is achieved by aluminoborosilicate glasses from the composition range as defined in the two independent claims.

The glass contains between > 58 and 65% by weight of SiO_2 . At lower contents, the chemical resistance is impaired, while at higher levels, the thermal expansion is too low and the crystallization tendency of the glass increases. Preference is given to a maximum content of 64.5% by weight.

The glass contains relatively high levels of Al_2O_3 , i.e. $> 14 - 25\%$ by weight of Al_2O_3 , preferably at least 18% by weight, particularly preferably $> 18\%$ by weight. These relatively high Al_2O_3 levels are favourable to the crystallization stability of the glass and have a positive effect on its heat resistance without excessively increasing the processing temperature. Particular preference is given to a content of at least 20.5% by weight, most preferably of at least 21.5% by weight, of Al_2O_3 . Preference is given to a maximum Al_2O_3 content of 24% by weight.

The B_2O_3 content is $> 6 - 10.5\%$ by weight. The B_2O_3 content is restricted to the maximum content specified in order to achieve a high glass transition temperature T_g . Higher contents would also impair the chemical resistance to hydrochloric acid solutions. Preference is given to a maximum B_2O_3 content of 11% by weight. The minimum B_2O_3 content specified serves to ensure that the glass has good meltability and good crystallization

stability. Preference is given to a minimum content of > 8% by weight of B_2O_3 .

The network-forming components Al_2O_3 and B_2O_3 are preferably present at mutually dependent minimum levels, ensuring a sufficient content of the network formers SiO_2 , Al_2O_3 and B_2O_3 . For example, in the case of a B_2O_3 content of > 6 - 10.5% by weight, the minimum Al_2O_3 content is preferably > 18% by weight, and in the case of an Al_2O_3 content of > 14 - 25% by weight, the minimum B_2O_3 content is preferably > 8% by weight. Preferably, in particular in order to achieve low thermal expansion coefficients of up to $3.6 \times 10^{-6}/K$, the sum of SiO_2 , B_2O_3 and Al_2O_3 is at least 85% by weight.

An essential glass component are the network-modifying alkaline earth metal oxides. With a sum of alkaline earth metal oxides of between 8 and 18% by weight, a coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/300}$ of between $2.8 \times 10^{-6}/K$ and $3.8 \times 10^{-6}/K$ is achieved. BaO and SrO are always present, while MgO and CaO are optional components. Preferably at least three alkaline earth metals are present, particularly preferably all four alkaline earth metals are present. The maximum sum of alkaline earth metal oxides is preferably 15% by weight, particularly preferably 12.5% by weight. These preferred upper limits are in particular advantageous for obtaining glasses having low ($\alpha_{20/300} \leq 3.6 \times 10^{-6}/K$) or very low ($< 3.2 \times 10^{-6}/K$) coefficients of thermal expansion.

The BaO content is between > 5 and 8.5% by weight. These relatively high BaO levels were found to ensure a sufficient crystallization stability for the various flat glass production processes such as float methods and the various drawing methods, in particular in the case of low-expansion glass variants having quite high

levels of network-forming components and thus a crystallization tendency which is in principle rather high. The maximum BaO content is preferably 8% by weight, particularly preferably 7.5% by weight, which has a positive effect on the desired low density of the glasses.

The glass contains relatively low levels of SrO, i.e., on the one hand, 0.1 - 1.5% by weight, thus maintaining low melting and hot shaping temperatures and a low density of the glass. The SrO content is preferably limited to a maximum of 1% by weight, in particular in the case of high BaO contents, i.e. from 6% by weight of BaO and more.

On the other hand, the maximum SrO content can be up to 3.5% by weight in the case of high- Al_2O_3 (in particular $\geq 20.5\%$ by weight) and relatively CaO-rich (in particular $\geq 2.5\%$ by weight) glasses. The higher SrO content has the positive effect of counteracting the slight increase in crystallization tendency found in relatively CaO-rich glasses having relatively high Al_2O_3 contents.

The sum of the two heavy alkaline earth metal oxides is limited to a maximum of 8.6% by weight, preferably $< 8.5\%$ by weight, in particular $\leq 8\%$ by weight.

The glass may furthermore contain up to 9%, preferably $\approx 8\%$, by weight of CaO. Higher levels would lead to an excessive increase in thermal expansion and an increase in crystallization tendency. It is preferred that the glass contains CaO, specifically preferably in an amount of at least 1% by weight, particularly preferably at least 2.5% by weight. This has a positive effect on the desired low density of the glasses.

The glass may also contain up to < 3% by weight of MgO. Relatively high levels thereof are beneficial for a low density and a low processing temperature, whereas relatively low levels are favourable with regard to the chemical resistance of the glass, in particular to buffered hydrofluoric acid, and its devitrification stability.

The glasses may furthermore contain up to < 2% by weight of ZnO. ZnO has an effect on the viscosity characteristic line which is similar to that of boric acid, has a structure-loosening function and has less effect on the thermal expansion than the alkaline earth metal oxides. The maximum ZnO level is preferably limited to 1.5% by weight, in particular when the glass is processed by the float method. Higher levels would increase the risk of unwanted ZnO coatings on the glass surface which may form by evaporation and subsequent condensation in the hot-shaping range. The presence of at least 0.1% by weight is preferred, as the addition of ZnO, even in small amounts, leads to an increase in devitrification stability.

In addition to the low-SrO glass of the main claim, a glass having the desired requirement profile and a coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/300}$ of between $2.8 \cdot 10^{-6}/K$ and $3.6 \cdot 10^{-6}/K$ is also described by the following composition (in % by weight, based on oxide): $SiO_2 > 58 - 64.5$, $B_2O_3 > 6 - 10.5$, $Al_2O_3 > 20.5 - 24$, $MgO 0 - < 3$, $CaO 2.5 - < 8$, $SrO 0.1 - 3.5$ and $BaO > 5 - 7.5$, with $SrO + BaO \leq 8.6$ and with $MgO + CaO + SrO + BaO 8 - 18$; $ZnO 0 - < 2$.

The glass is alkali-free. The term "alkali-free" as used herein means that it is essentially free from alkali metal oxides, although it can contain impurities of less than 1000 ppm.

The glass may contain up to 2% by weight of $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$, where both the TiO_2 content and the ZrO_2 content can each be up to 2% by weight. ZrO_2 advantageously increases the heat resistance of the glass. Owing to its low solubility, ZrO_2 does, however, increase the risk of ZrO_2 -containing melt relicts, so-called zirconium nests, in the glass. ZrO_2 is therefore preferably omitted. Low ZrO_2 contents originating from corrosion of zirconium-containing trough material are unproblematic. TiO_2 advantageously reduces the solarization tendency, i.e. the reduction in transmission in the visible wavelength region because of UV-VIS radiation. At contents of greater than 2% by weight, colour casts can occur due to complex formation with Fe^{3+} ions which are present in the glass at low levels as a result of impurities of the raw materials employed.

The glass may contain conventional refining agents in the usual amounts: it may thus contain up to 1.5% by weight of As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , Cl^- (for example in the form of BaCl_2), F^- (for example in the form of CaF_2) and/or SO_4^{2-} (for example in the form of BaSO_4). The sum of the refining agents should, however, not exceed 1.5% by weight. If the refining agents As_2O_3 and Sb_2O_3 are omitted, the glass can be processed not only using a variety of drawing methods, but also by the float method.

For example with regard to easy batch preparation, it is advantageous to be able to omit both ZrO_2 and SnO_2 and still obtain glasses having the property profile mentioned above, in particular having high heat and chemical resistance and low crystallization tendency.

Working examples:

Glasses were produced in Pt/Ir crucibles at 1620°C from conventional raw materials which were essentially alkali-free apart from unavoidable impurities. The melt was refined at this temperature for one and a half hours, then transferred into inductively heated platinum crucibles and stirred at 1550°C for 30 minutes for homogenization.

The Table shows sixteen examples of glasses according to the invention with their compositions (in % by weight, based on oxide) and their most important properties. The refining agent SnO₂ at a level of 0.3% by weight is not listed. The following properties are given:

- the coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]
- the density ρ [g/cm^3]
- the dilatometric glass transition temperature T_g [°C] in accordance with DIN 52324
- the temperature at a viscosity of 10^4 dPas (referred to as T_4 [°C])
- the temperature at a viscosity of 10^2 dPas (referred to as T_2 [°C]), calculated from the Vogel-Fulcher-Tammann equation
- the refractive index n_d
- the "HCl" acid resistance—as weight loss (material removal value) from glass plates measuring 50 mm × 50 mm × 2 mm polished on all sides after treatment with 5% strength hydrochloric acid for 24 hours at 95°C [mg/cm^2]
- the "BHF" resistance to buffered hydrofluoric acid as weight loss (material removal value) from glass plates measuring 50 mm × 50 mm × 2 mm and polished on all sides after treatment with 10% strength $NH_4F \cdot HF$ solution for 20 minutes at 23°C [mg/cm^2].

Table

Examples: Compositions (in % by weight, based on oxide) and essential properties of glasses according to the invention.

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	59.6	59.7	59.6	58.5	61.5	60.0
B ₂ O ₃	7.5	7.4	7.5	8.4	8.0	6.8
Al ₂ O ₃	20.5	20.5	20.5	21.2	18.5	21.5
MgO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.0
CaO	2.5	2.5	4.0	3.5	3.6	5.0
SrO	1.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
BaO	6.0	7.0	5.5	5.5	5.5	5.2
ZnO	-	-	-	-	-	-
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	3.05	3.08	3.20	3.13	3.14	3.18
ρ [g/cm ³]	2.51	2.51	2.50	2.49	2.48	2.50
T _g [°C]	744	743	741	740	731	753
T ₄ [°C]	1323	1318	1308	1301	1311	1323
T ₂ [°C]	1690	1678	1667	1657	1678	1685
n _d	1.518	1.518	1.520	1.520	1.516	1.521
HCl [mg/cm ²]	n.m.	0.68	0.69	n.m.	0.65	n.m.
BHF [mg/cm ²]	0.59	0.57	0.56	0.57	0.52	0.53

n.m. = not measured

Continuation of table:

	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	58.2	58.1	60.5	61.5	62.0	61.0
B ₂ O ₃	7.6	7.6	9.5	9.6	9.5	6.2
Al ₂ O ₃	21.4	21.5	18.2	17.1	16.5	18.5
MgO	2.8	2.8	1.9	1.9	2.7	1.0
CaO	2.5	2.5	2.6	2.6	1.3	6.0
SrO	2.0	1.0	1.0	0.5	0.7	1.0
BaO	5.2	5.2	6.0	6.5	7.0	5.5
ZnO	-	1.0	-	-	-	0.5
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	3.18	3.09	3.04	3.04	3.02	3.46
ρ [g/cm ³]	2.51	5.52	2.46	2.44	2.48	2.53
T _g [°C]	747	742	727	723	715	740
T ₄ [°C]	1303	1305	1320	1325	1309	1315
T ₂ [°C]	1655	1660	1671	1678	1681	n.m.
n _d	1.522	1.522	1.514	1.512	1.510	n.m.
HCl [mg/cm ²]	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
BHF [mg/cm ²]	0.65	0.64	0.53	0.50	0.52	n.m.

n.m. = not measured

Continuation of table:

	13	14	15	16
SiO ₂	59.9	58.9	59.9	59.7
B ₂ O ₃	8.5	8.5	6.5	8.0
Al ₂ O ₃	15.5	16.5	18.5	20.5
MgO	2.0	0.6	2.8	1.6
CaO	7.2	8.2	6.0	2.5
SrO	1.0	0.5	0.5	2.0
BaO	5.1	5.5	5.5	5.1
ZnO	0.5	1.0	-	-
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	3.74	3.75	3.57	3.03
ρ [g/cm ³]	2.52	2.53	2.53	2.495
T _g [°C]	706	708	737	740
T ₄ [°C]	1264	1266	1291	1324
T ₂ [°C]	1623	1624	1646	1708
n _d	1.524	1.526	1.526	1.517
HCl [mg/cm ²]	0.38	0.37	0.27	0.99
BHF [mg/cm ²]	0.53	0.51	0.58	0.59

n.m. = not measured

As the working examples illustrate, the glasses according to the invention have the following advantageous properties:

- 5 • a thermal expansion $\alpha_{20/300}$ of between $2.8 \times 10^{-6}/K$ and $3.8 \times 10^{-6}/K$, in preferred embodiments $\leq 3.6 \times 10^{-6}/K$, in particularly preferred embodiments $\leq 3.2 \times 10^{-6}/K$, thus matched to the expansion behaviour of both amorphous silicon and increasingly polycrystalline
10 silicon.
- $T_g > 700^\circ C$, a very high glass transition temperature, i.e. a high heat resistance. This is essential for the lowest possible compaction as a result of
15 production and for use of the glasses as substrates for coatings with amorphous Si layers and their subsequent annealing.
- $\rho < 2600 \text{ g/cm}^3$, a low density
20
- a temperature at a viscosity of 10^4 dPas (processing temperature V_A) of at most $1350^\circ C$, and a temperature at a viscosity of 10^2 dPas of at most $1720^\circ C$, which means a suitable viscosity characteristic line with
25 regard to hot-shaping and meltability.
- $n_d \leq 1.526$, a low refractive index. This property is the physical prerequisite for a high transmission of
30 the glasses.
- a high chemical resistance, as is evident inter alia from good resistance to buffered hydrofluoric acid solution, which makes them sufficiently inert to the
35 chemicals used in the production of flat-panel screens.

The glasses have high thermal shock resistance and good devitrification stability. The glasses can be produced

as flat glasses by the various drawing methods, for example microsheet down-draw, up-draw or overflow fusion methods, and, in a preferred embodiment, if they are free from As_2O_3 and Sb_2O_3 , also by the float process.

5 With these properties, the glasses are thus highly suitable for use as substrate glass in display technology, in particular for TFT displays, and in thin-film photovoltaics, in particular on the basis of
10 amorphous and $\mu\text{c-Si}$.

ABSTRACT

The invention relates to an alkali-free aluminoborosilicate glass which has the following composition (in % by weight, based on oxide): $\text{SiO}_2 > 58 - 65$, $\text{B}_2\text{O}_3 > 6 - 10.5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 14 - 25$, $\text{MgO } 0 - < 3$, $\text{CaO } 0 - 9$, $\text{SrO } 0.1 - 1.5$ and $\text{BaO } > 5 - 8.5$; with $\text{SrO} + \text{BaO} \leq 8.6$ and with $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO } 8 - 18$; $\text{ZnO } 0 - < 2$, and which is highly suitable for use as a substrate glass both in display technology and in thin-film photovoltaics.